

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **82102613.5**

61 Int. Cl.³: **B 32 B 27/08**
B 65 D 1/28

22 Anmeldetag: **29.03.82**

30 Priorität: **11.04.81 DE 3114771**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.10.82 Patentblatt 82/42

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **Wolff Walsrode Aktiengesellschaft**
Postfach
D-3030 Walsrode 1(DE)

72 Erfinder: **Ermert, Wolfgang, Dr.**
Am Hang 24
D-3032 Fellingbostel(DE)

72 Erfinder: **Funk, Hans Werner**
Ahornstrasse 38
D-3036 Bornitz 1(DE)

72 Erfinder: **Klein, Rudi**
OT Krelingen im Sande 88
D-3030 Walsrode 1(DE)

74 Vertreter: **Kutzenberger, Helga, Dr. et al.**
c/o Bayer AG Zentralbereich Patente Marken und
Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

64 **Verbundfolien und Tiefziehverpackungen hieraus.**

67 **Durch Verziehen schrumprfähige Verbundfolien, die sich aus wenigstens einer Copolyamidschicht mit mindestens 50 Gew.-% ϵ -Caprolactameinheiten und wenigstens einer heißsiegelbaren Schicht und gegebenenfalls einer Haftvermittlerschicht zusammensetzen und Tiefziehverpackungen, insbesondere für Lebensmittel, aus diesen Folien.**

EP 0 062 822 A2

Best Available Copy

0062822

Wolff Walsrode AG

3030 Walsrode-Bomlitz
Str/ABc

Verbundfolien und Tiefziehverpackungen hieraus

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind durch
Tiefziehen schrumpffähige Verbundfolien aus Copolyamiden
und Ethylencopolymerisaten, die sich insbesondere zur
Verpackung von Lebensmitteln, wie Fleisch- und Wurst-
5 waren, auf Tiefziehanlagen eignen.

Verbundfolien aus Polyamiden, vorzugsweise PA-6 und Poly-
ethylen wurden bereits für die Lebensmittelverpackung
verwendet. Beim Einsatz dieser Verbundfolien als Vakuum-
Verpackungen auf Tiefziehanlagen treten jedoch Falten
10 um das verpackte Produkt auf. Diese Falten stören nicht
nur optisch, sondern können auch leicht eine Beschädi-
gung der Verpackung durch Durchstoßen bei mechanischer
Beanspruchung verursachen.

Es besteht daher ein erheblicher Bedarf, Tiefziehver-
15 packungen, insbesondere Lebensmittelverpackungen zur
Verfügung zu stellen, die ein faltenfreies Aussehen auf-
weisen.

Überraschenderweise gelingt dies mit der erfindungsge-
mäßigen, durch Tiefziehen schrumpffähigen Verbundfolien, die
20 aus

- 1) mindestens einer Schicht aus wenigstens einem
Copolyamid mit mindestens 50 Gew.-% ϵ -Capro-

WW 5205-EP

lactameinheiten und einer Schmelztemperatur im Bereich von 75-215°C, vorzugsweise 160-200°C, und gegebenenfalls einem Ethylen/Vinylalkoholcopolymerisat und/oder Ionomerenharz,

- 5 2) mindestens eine heißsiegelbare Schicht aus einem Ethylencopolymerisat aus wenigstens 50 Mol-% Ethyleneinheiten und
- 3) gegebenenfalls einer zwischen den Schichten 1) und 2) üblichen Kleb- oder Haftvermittlerschicht

10 besteht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind faltenfreie Tiefziehverpackungen, insbesondere für Lebensmittel, wie Wurst und Fleisch, die aus den erfindungsgemäßen Verbundfolien hergestellt worden sind.

- 15 Zur Herstellung der Schicht 1) eignen sich Copolyamide aus mindestens 50 Gew.-% ϵ -Caprolactam und aus vorzugsweise Laurinlactam oder aus Hexamethyldiamin/Adipinsäure oder aus Isophthalsäure/Isophorendiamin, die in den oben genannten Bereich schmelzen.

- 20 Zur Herstellung der zur Flächenversiegelung geeigneten Schicht 2) können Copolymere des Ethylens und α, β -ungesättigten Monomeren, wie beispielsweise α, β -ungesättigten Monocarbonsäuren mit C_3-C_5 , die aus mindestens

50 Mol-% Ethylen aufgebaut sind, verwendet werden.
 Vorzugsweise enthalten die Copolymere 2-25 Mol-% α, β -
 ungesättigten Monocarbonsäureeinheiten, die gegebenenfalls
 teilweise oder ganz als Alkali-, Erdalkalimetall- oder
 5 Zn-Salz wie beispielsweise Zn- und/oder Ca-Salze vorliegen.
 Der Schmelzindex der Copolymere sollte im Bereich von
 0,5-40 g/10 min, vorzugsweise 1,5-5,0 g/10 min gemessen
 nach DIN 53 735 liegen. Besonders bevorzugt werden Co-
 polymerisate von Ethylen (Meth)acrylsäure mit 2-25 Mol-%,
 10 vorzugsweise mindestens 10 Mol-%, (Meth)acrylsäureeinhei-
 ten, die als Zink- und/oder Ca-Salze vorliegen (Jonomer-
 harze) können.

Zur Herstellung der Schicht 2) sind auch gegebenenfalls
 modifizierte Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisate
 15 mit 2-40 Gew.-% vorzugsweise mit 3-10 Gew.-%, Vinylace-
 tateinheiten geeignet. Vorzugsweise sind aber auch quar-
 täre Polymere, die aus etwa 71 bis 90 Gew.-% Ethylen,
 3 bis 9 Gew.-% einer aliphatischen, ethylenisch unge-
 sättigten Carbonsäure mit C_3-C_5 , 1 bis 20 Gew.-% eines
 20 Esters einer aliphatische, ethylenisch ungesättigten
 Carbonsäure mit Alkoholen, die C_1-C_8 enthalten, sowie
 aus 0,3 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 3 Gew.-%
 Isobutylen aufgebaut sind, wobei die Summe der Gew.-%
 jeweils 100 betragen muß. Besonders bevorzugt sind dies
 25 Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, die neben Vinylacetatein-
 heiten, aus 71-90 Gew.-% Ethylen, 3-9 Gew.-% Acrylsäure,
 1-20 Gew.-% des t-Butylesters der Acrylsäure und 0,8-3
 Gew.-% Isobutylen aufgebaut sind.

Insbesondere bei Verwendung der genannten Vinylacetat

copolymere zur Herstellung der Heißsiegelschicht sollte die Verbundhaftung durch eine übliche Haftvermittlerschicht 3), vorzugsweise auf Basis der obenbeschriebenen Ionomerharze zwischen der Trägerfolie aus Copolyamide und der Heißsiegelschicht aus Ethylencopolymerisaten angebracht werden oder auf Basis des oben beschriebenen Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisates.

Es ist auch möglich, die Ionomerenharze den Copolyamiden in Menge 5-30 Gew.-% zu zumischen, um so die Verbundhaftung zu erhöhen.

Um die Gasdurchlässigkeit, insbesondere für O_2 zu erniedrigen, ist es vorteilhaft, den Copolyamiden Ethylenvinylacetat mit 50-80 Gew.-% Vinylacetateinheiten, die zu mindestens 90 % verseift sind, in Mengen von 5-30 Gew.-% zu zugeben und daraus die Trägerfolie herzustellen.

Die erfindungsgemäßen Verbundfolien sollten eine Dicke von 90-300 μm , vorzugsweise 160-250 μm , aufweisen, um so genügend stabile Tiefziehverpackungen zu ergeben. Dabei sollte für die Copolyamidschicht eine Dicke von 40-120 μm , vorzugsweise 60-100 μm , und für die Heißsiegelschicht eine Dicke von 50-200 μm , vorzugsweise 100-180 μm eingehalten werden.

Die erfindungsgemäßen Verbundfolien werden nach üblichen Verfahren, vorzugsweise durch Coextrusion nach dem Folienblasverfahren hergestellt und dabei 1:2 - 1:6, vorzugsweise 1:3-1:4, aufgeweitet, um nach dem Tiefziehen der Verpackung einen Volumenschrumpf von mindestens 40 % zu gewährleisten.

Die Verpackungen, vorzugsweise für Lebensmittel, wie Wurst oder Fleisch, werden auf üblichen Tiefzieh-Verpackungsmaschinen aus den erfindungsgemäßen Verbundfolien hergestellt.

5 Um faltenfrei verpackte Produkte zu bekommen, bieten sich folgende Behandlungsmethoden der erfindungsgemäßen Tiefziehverpackungen an:

10 a) Die gefüllte Tiefziehverpackung wird in der Maschine evakuiert und dann versiegelt. Anschließend wird sie 1-5 sec. bei 80-100°C, vorzugsweise 85-95°C durch Tauchen in ein Wasserbad geschrumpft.

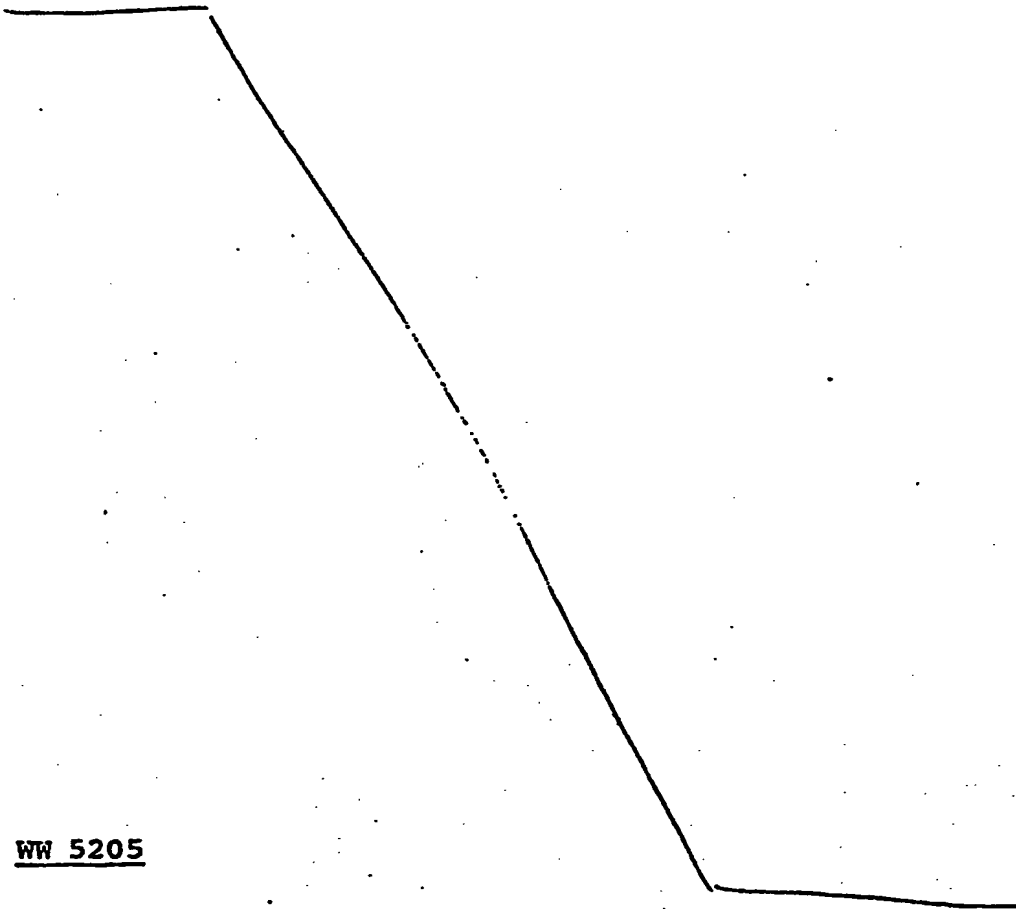
15 b) Die gefüllte, versiegelte Tiefziehverpackung wird kurze Zeit einer Heißluftbehandlung bei 170-240°C, vorzugsweise bei 220-240°C, bevorzugt in einem Heißluft- oder Heißdampftunnel unterworfen.

20 c) Es ist auch möglich die Schrumpfung durch Kontaktwärme in der Tiefziehverpackungsmaschine zu bewirken. Hierzu wird die Verpackung, die bereits gefüllt ist, unter Verwendung eines geeigneten Siegelwerkzeuges zur Flächenversiegelung - am besten oben und unten - in der Vakuumkammer der Tiefziehmaschine versiegelt und gleichzeitig zur Schrumpfung gebracht. Die Flächenversiegelung dient darüber hinaus dem Zweck, ein bei vielen
25 Lebensmitteln oft beobachtetes Austreten von

Saft zu unterbinden.

Die erfindungsgemäßen Verpackungen haben nicht nur ein faltenfreies Aussehen, sondern zeichnen sich auch durch verbesserte mechanische Festigkeit, Durchstoßwiderstand
5 und Biegebruchfestigkeit aus, da die durch den Tiefzug ausgedünnten Ecken der Folienmulde durch den Schrumpfvorgang beträchtlich an Dicke und mechanischer Stärke zurückgewinnen. Damit einhergehend wird eine Verringerung der Gas- und Wasserdampfdurchlässigkeit
10 der Mulde und so eine längere Haltbarkeit der Lebensmittel bewirkt.

WW 5205



Beispiel 1

Aus einem Copolyamid 6/12 aus 98 Gew.-% ϵ -Caprolactam und 2 Gew.-% Laurinlactam bzw. aus einem Copolyamid 6/6,6 aus 85 % ϵ -Caprolactam und 15 Gew.-% Hexamethylen-
5 diamin/Adipinsäure bzw. aus einem Copolyamid aus 96 Gew.-% ϵ -Caprolactam und 4 Gew.-% Isophorendiamin/Iso-
phthalsäure und aus einem Ethylen(meth)acrylsäurecopoly-
merisat mit Schmelzindex 5,0 g/10 min (Surlyn®) wird
10 durch Coextrusion unter folgenden Bedingungen eine Verbundfolie hergestellt: Temperaturen im Werkzeug 235-240°C, im Extruder (für Schicht 1) 230-245°C, bei einer Drehzahl von 50 U/min, (für Schicht 2) 235-240°C bei einer
Drehzahl von 70 U/min; Abzugsgeschwindigkeit ca. 9 m/min, Aufblasverhältnis 1:2. Die hierbei erzielte gesamte Fo-
15 lienschlauchdicke liegt bei 160 μ m.

Beispiel 2

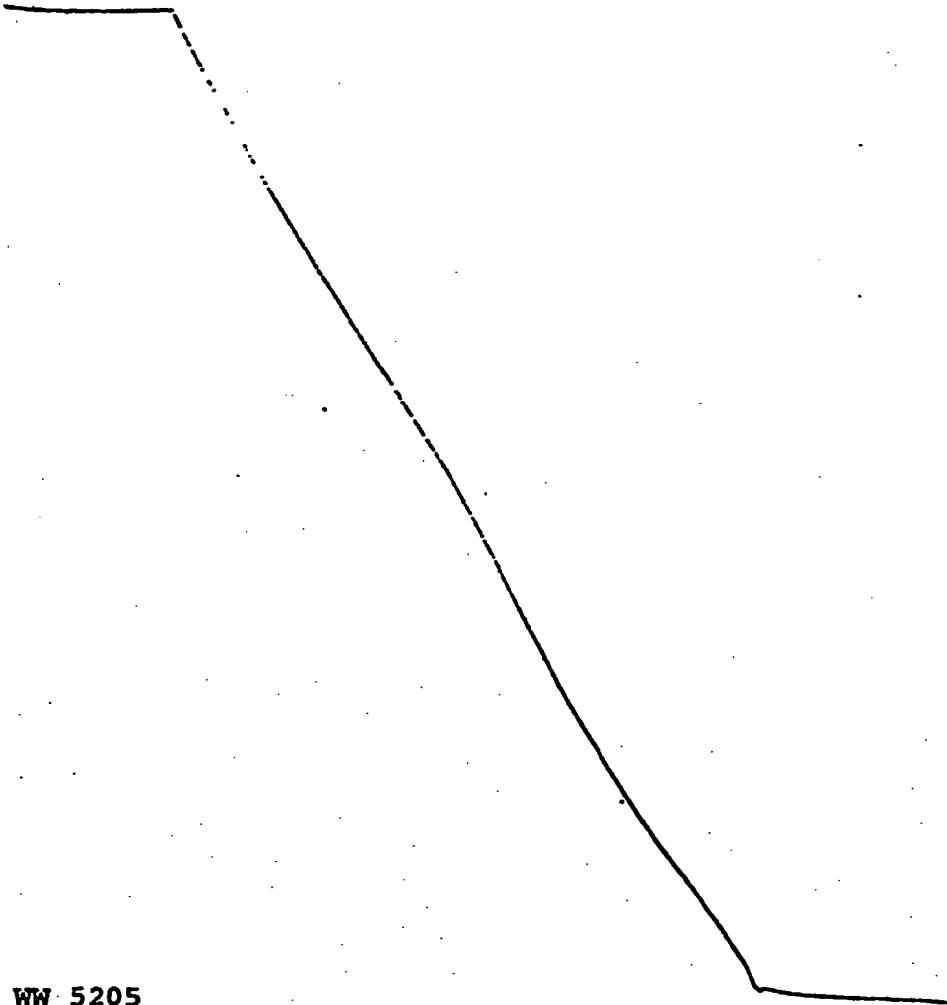
Für eine Verbundfolie bestehend aus einer Copoly-
amid 6/12-Schicht (wie Beisp. 1) und einer Ethylen-
Vinylacetat-Copolymerschicht, mit 8 Gew.-% Vinyl-
20 acetateinheiten und mit einem Schmelzindex von 1,3 g/10 min. werden die Schichten unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 nach dem Folienblasverfahren hergestellt und die beiden Folienschichten mittels eines
handelsüblichem Klebstoffs auf Polyurethanbasis
25 miteinander verbunden.

Beispiel 3

Schicht 1) einer Verbundfolie bestehend aus einer Mischung

WW 5205

- aus 10 Gew.-% eines handelsüblichen Ionomerharzes,
20 Gew.-% eines Ethylenvinylalkoholcopolymeren (70 Gew.-%
Vinylalkohol) und 20 Gew.-% Copolyamid 6/12 (wie Bsp. 1)
und Schicht 2) bestehend aus einem Ethylen-Vinylacetat-
5 Copolymer mit einem VAc-Gehalt von 8 Gew.-% werden
als Blasfolien unter denselben Bedingungen, wie in
Beispiel 1 beschrieben, hergestellt und mit Hilfe
eines handelsüblichen Klebstoffs auf Polyurethanbasis
miteinander verbunden (Schicht 3).



WW 5205

Tabelle

WW 5205

	Zusammensetzung		Dicke der Folie gesamt 1)/2) µm	Schrumpf +) %
	Schicht 1)	Schicht 2)		
Beispiel 1:	Co PA-6/12	Ionomerharz	60/100	75
	Co PA-6/6,6	"	60/100	50
	Co PA-6/Isophthal- säure/Isophthoren- diamin	"	60/100	45
Beispiel 2:	Co PA-6/12	EVA	60/120	45
Beispiel 3:	70 % Co PA-6/12 + 10 % Ionomerharz + 20 % Ethylenvinyl- alkohol	"	60/120	50
Vergleichsbei- spiel	PA-6	"	60/120	30

+) Berechnet aus dem Volumenschrumpf einer 100 nm tiefgezogenen Mulde 100 x 100 mm mit einem ausgelitterten Volumen von 1000 ml im Wasserbad bei 85°C 5 sec.

0062822

Patentansprüche

1. Heißsiegelbare, durch Tiefziehen schrumpffähige Verbundfolie, bestehen aus
 - 5 1) mindestens einer Schicht aus wenigstens einem Copolyamid mit mindestens 50 Gew.-% ϵ -Caprolactameinheiten und einer Schmelztemperatur von 75-215°C und gegebenenfalls einen verseiften Ethylen/Vinylacetatcopolymerisat und/oder Ionomerharz,
 - 10 2) mindestens einer heißsiegelbaren Schicht aus einem Ethylencopolymerisat aus wenigstens 50 Mol-% Ethylen und gegebenenfalls
 - 3) einer zwischen den Schichten 1. bis 2. üblichen Kle- und Haftvermittlerschicht.
- 15 2. Verbundfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolyamid der Schicht 1) als Comonomere Laurinlactam oder Hexamethyldiamin/Adipinsäure oder Isophthalsäure/Isophorondiamin enthält.
- 20 3. Verbundfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht 2 aus einem Copolymerisat des Ethylens und einen α, β -ungesättigten Monocarbonsäure mit C_3-C_5 , die bis zu 100 % der Salze vorliegen können, oder gegebenenfalls modifizierte Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisaten besteht.
- 25 4. Verbundfolie nach Ansprüchen 1-3, dadurch gekenn-

- zeichnet, daß die Schicht 2), aus einem Copolymerisat von Ethylen (Meth)acrylsäure mit 2-25 Mol-%, (Meth)acrylsäureeinheiten, die als Zink- und/oder Ca-Salze vorliegen können, oder einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisat mit 2-40 Gew.-% Vinylacetateinheiten oder einem quartäre Polymeren aus 71 bis 90 Gew.-% Ethylen, 3 bis 9 Gew.-% einer aliphatischen, ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit C_3-C_5 , 1 bis 20 Gew.-% eines Esters einer aliphatischen, ethylenisch ungesättigten Carbonsäure mit Alkoholen, die C_1-C_8 enthalten, sowie aus 0,3 bis 5 Gew.-% Isobutylen aufgebaut sind, wobei die Summe der Gew.-% jeweils 100 betragen muß, besteht.
- 5
- 10
- 15
5. Verbundfolie nach Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie eine Dicke von 90-300 μm aufweist.
6. Verbundfolie nach Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht 1), 60-100 μm und die Schicht 2), 100-180 μm dick ist.
- 20
7. Faltenfreie Tiefziehverpackungen, insbesondere für Lebensmittel, aus einer Verbundfolie nach Ansprüchen 1-6.
8. Tiefziehverpackungen nach Anspruch 7 für Wurst- und Fleischwaren.